

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-261358

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)11月19日

C 08 L 97/02
C 08 J 3/086845-4J
8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 木材などリグノセルロース物質の溶液の製造法

⑮ 特 願 昭60-102117

⑯ 出 願 昭60(1985)5月14日

⑰ 発 明 者 白 石 信 夫 京都市左京区下鴨狗子田町13

⑰ 発 明 者 辻 本 直 彦 東京都江東区東雲1-10-6 王子製紙株式会社中央研究所内

⑰ 発 明 者 夫 世 進 京都市右京区嵯峨天竜寺車道町6

⑱ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

⑲ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外1名

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

木材などリグノセルロース物質の
溶液の製造法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 木材などリグノセルロース物質をフェノール類又はビスフェノール類に加え、200～300℃に加熱することを特徴とする木材などリグノセルロース物質の溶液の製造方法。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

(産業上の利用分野)

再生可能資源である森林資源のより一層有効な利用方法の開発が、現在大いに望まれている。また、パルプ工業や木材工業など、木材を原料とする工業では、木質系廃棄物の有効利用の方法の確立が急がれている。他方、農産廃棄物である稲ワラ、モミガラなど、リグノセルロース物質の利用も十分にでなく、その利用法の開発が望まれている。

本発明は、木材などリグノセルロース物質を、

直接溶解することにより、種々の樹脂原料として有用な木材溶液を効率よく製造する方法に関する。

(従来技術)

木材を含むリグノセルロース物質の利用の一種として、水酸基の一部に少なくとも一種の置換基を導入することによつて化学修飾した木材(化学修飾木材)など化学修飾リグノセルロース物質を有機溶媒に溶解し、得られた木材溶液などを、種々の樹脂原料として利用することが提案されている(特開昭57-2360号公報参照)。しかし、この場合には、溶媒に用いた化合物は、高分子化反応性を有するものとはいえず、成形物を調製したり、あるいは樹脂化のためには、溶解に用いた溶媒を揮散させたり、第三物質をさらに溶解させ用いる必要があつた。次いで、化学修飾木材を溶解する溶剤として、フェノール類が見出され、フェノール類-ホルムアルデヒド系樹脂を得る技術が開発され、さらに、その溶解のさいに、フェノリシスを併起させ、溶解条件を緩やかなものとすると共に、溶液特性のすぐれたフェノール類・

特開昭61-261358 (2)

ホルムアルデヒド樹脂系の接着剤とする技術、繊維化する技術が開発され、特許出願がなされている。(特願昭59-63847号、特願昭58-208716号)引続き、化学修飾木材を、多価アルコール類、及びビスフェノール類に溶解させる技術が見出され、溶解により得られた溶解液より、ポリウレタン系、エポキシ樹脂系、その他の樹脂の成形物、発泡体、あるいは接着剤を製造する技術が開発され、それぞれ現在、特許出願(特願昭60-57613-7号)がなされている。又、木材をフェノールと酸触媒(主として塩酸)を用いて、140~170℃で蒸解してパルプを製造する方法が提案(W. Schweers "Phenol pulping" Chemtech, 491(1974))されており、G. C. Aprilらもフェノールと水(50:50容積比)からなる蒸解液で、木材の脱リグニンを試みて(Tappi, 62(5)83(1979))いる。この外、木材(その他リグノセルロース物質)をフェノール類等と水(水の量は、木材に対して20~80容量%)からなる蒸解液で(特開昭58-

65091号公報)、又、これにさらに酢酸を加えた、蒸解液で(特開昭59-163495号公報)で処理してパルプの製造を行う方法が提案されている。これらの各方法はいずれも木材中の脱リグニン化を行つてパルプを製造することを目的とする技術である。

(発明が解決しようとする問題点)

以上の木材溶液を製造するさいには、溶媒となり得る化合物に溶解させるに先立つて、必ず原料木材のエステル化やエーテル化による化学修飾を必要とした。これは、製造プロセスの複雑化、製造コストの上昇をまねき、一般には、避けうるものであれば、省きたい過程である。しかし、従来、木材を直接、高分子化反応性を有する化合物に溶解させた例は全くない。

本発明の目的は、木材などリグノセルロース物質を、あらかじめ化学修飾することなく、直接、高分子化反応性を有する化合物に溶解させる方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、木材などのリグノセルロース物質をフェノール類又はビスフェノール類に加え、200~300℃に加熱することにより、木材などリグノセルロース物質の溶液ないしペーストが得られることを見出し、完成されたものである。フェノール類、又はビスフェノール類は、反応性化合物であり、各種の樹脂化反応に用いるものであると共に、木材などリグノセルロース物質も、その主成分に、水酸基を多量に有し、場合によっては樹脂化反応に組みこまれ得るものであるということから、ここで得られる木材などのリグノセルロース物質の溶液は、種々の樹脂化原料となりうる溶解系であり、多くの利用、応用のポテンシャルを有している。

本発明の木材などリグノセルロース物質の溶液の出発原料として用いるリグノセルロース物質は、木粉;木材繊維;木材チップや単板くずなどの木材を粉砕したもの;およびワラやモミガラなどの植物繊維素など各種のものがある。

本発明で用いるフェノール類には、一価のフェノールとしてのフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノール、2,3-キシレノール、 α -ナフトールなど、二価フェノールとしてのカテコール、レゾルシンなど、三価のフェノールとしてのフロログルシンなどが挙げられる。また、ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールAなどを挙げることが出来る。なお、広義には、ビスフェノール類は、フェノール類の1種で、それらの反応性なども、類似した点が多いが、いわゆるフェノール類とビスフェノール類とでは、その高分子化によつて得られる樹脂の種類に相違点がある。その観点から、ここでは、両者を、あえて、区別しておくこととする。

溶解にさいしては、上記のフェノール類やビスフェノール類を、各々単独で用いる他、それらの類別に、あるいは、互に、様々に、混合して用いることが出来る。さらに、溶液粘度を低めたり、

特開昭61-261358 (3)

溶解を助長するなどの目的によつては、溶解時に、最初から、あるいは、その途中で、水、あるいは、アルコール類、アセトン、酢酸エチルなどの有機溶媒を添加、共存させ、用いることも可能である。

通常の場合、フェノール類又はビスフェノール類100部に対して木材などのリグノセルロース物質を10-1000部の割合で加える。10部以下でも溶液を得ることは可能であるが、樹脂化を目的とするときなどではあまり適切ではない。

本発明の溶解は、200-300℃に加熱して行い。好ましくは、250℃程度とし、攪拌を行いつつ溶解させるのが適当である。攪拌の際、該懸濁液系にトルクを付加することにより、溶解の能率を高めることができる。溶解は15分-数時間で達成される。このようにして得られた木材などリグノセルロース物質の溶液中の木材などリグノセルロース物質濃度は、その溶液の利用目的によつて異なるが、重量比で約90%までの範囲である。

溶解のための装置としては、通常耐圧容器を使

用するのがよく、とくに溶解時に十分な攪拌が可能であり、しかも、その攪拌時にトルクをかけることが出来る耐圧密閉型反応器を用いると、溶解を助長し、溶解条件を緩和することができるのでとくに望ましい。

(効果)

本発明によれば、従来不可能と考えられていた無処理の木材などリグノセルロース物質のフェノール類、ビスフェノール類および関連の溶液を得ることが出来る。木材などが、フェノール類やビスフェノール類と単に高温で加熱されるだけで、溶解し、溶液が得られるということは思いがけないことであつた。本発明方法は、極めて容易に溶液を得ることができるものであり、工業化に適し、極めて実用的であり、木材などリグノセルロース原料の有効利用に有用である。

(実施例)

以下に、実施例をあげて、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1.

乾燥マカンバ木粉(40-80メッシュ)4.5gとフェノール4.5gを、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえばスパチュラーなどで両者をよくまぜ合せ、木粉にフェノールをまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓ののち、250℃で、2.5時間静置処理する。その終了後、室温まで冷却し、開栓して内容物を取り出したところ、マカンバ木粉は溶液化され、黒褐色の粘性のあるペースト状になつてゐることが知られた。そのペーストを、透明ガラス板あるいは透明なビニルシート上に塗布、ヘラなどで引展したところ、不溶解残渣は認められず、溶解を確かめ得た。

実施例 2.

乾燥マカンバ木粉(40-80メッシュ)4.5gとビスフェノールA〔2,2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパン; m.p. 155-156℃〕4.5gを、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえばスパチュラーなどで両者をよくまぜ合せ、

木粉にビスフェノールAをまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓ののち、250℃で2.5時間静置処理する。その処理終了後、約60℃まで冷却し、開栓して内容物を取り出したところ、マカンバ木粉は溶液化され、黒褐色の粘性の高いペースト状となつてゐることが知られた。その温度で、該ペーストを透明ガラス板上に薄膜状に、ヘラなどで塗布したところ、不溶解残渣は認められず、溶解を確かめ得た。また、40℃の加温状態で、容器よりこの溶液(ペースト)をスパチュラーなどを用いて引出すと、ガム状に引伸された糸状体得られ、室温でもかなりタツク性の高い糸状体として挙動することが知られた。このものも、60℃など適温に加熱することにより、粘稠な溶液状となり、さらに加温することにより、著しく粘度が下がり、反応などをなしうる状態となることも知られた。

実施例 3.

乾燥リフアイナーグランドパルプ(ニュージランド産ラジアータパインRGP—家電ミキサー中

特開昭61-261358 (4)

で脱イオン水で1分間攪拌処理し、繊維のからみをほぐした後、尹集、メタノール次いでエーテルで洗い、乾燥)3gとフェノール3gをピーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえば、スパチュラーなどで両者をよくまぜ合せ、該RGPにフェノールをまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密封(栓)ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理の終了後、室温まで冷却し、開栓して内容物を取り出す。この処理により、ラジアーターバインRGPは溶液化され、黒褐色の粘性のあるペースト状になつていることが知られた。そのペーストを、透明ガラス板、あるいは透明なビニルシート上に塗布、ヘラなどで引伸すことにより、不溶解残渣の殆ど存在しないことが知られた。

実施例4.

乾燥ラジアーターバインリフアイナーグランドパルプ(RGP; ニュージーランド産)3gとビスフェノールA3gを、ピーカーなど適当な容器に秤り取り、スパチュラーなどを用いて両者をよ

くまぜ合せ、該RGPにビスフェノールAをまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密封(封)ののち、250℃で、2.5時間処理する。その処理終了後、60℃程度まで冷却し取り出したところ、該RGPは溶液化され、黒褐色のペーストとなつていることが知られた。そのペーストを透明ガラス板上にヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。

特許出願人 王子製紙株式会社

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三
(外1名)



手 続 補 正 書

昭和60年10月 / 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第 102117 号

適

2. 発明の名称

木材などリグノセルロース物質の溶液の製造法

以 上

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 王子製紙株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1番
新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)

氏 名 (2770) 弁理士 湯 淺 恭 三



5. 補正の対象

明細書の〔発明の詳細な説明〕の欄

